

УДК 621.357.1

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕКТРОЛІТІВ
БЛИСКУЧОГО ОЛОВ'ЯНУВАННЯ

Шевчук А. В., Крюкова О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Провести літературний огляд вітчизняних та закордонних джерел інформації за тематикою присвяченою процесу блискучого олов'янування.

Методика. Аналіз відкритих літературних джерел методом порівняльної характеристики.

Результати. Встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва нанесення блискучого олова застосовують в переважній більшості кислі електроліти через їхню високу розсіювальну здатність та довготривалу стійкість.

Наукова новизна полягає в тому, що проаналізовано сучасний ринок надання гальванічних послуг, на прикладі олов'янування.

Практична значимість. Узагальнено напрацювання вчених-практиків та їхніх рекомендацій щодо процесу блискучого олов'янування, що дозволило краще зрозуміти розглянуту проблему.

Ключові слова: електрохімічне олов'янування, електроліти, густина струму, гальваніка

Питання економії металів, боротьби з корозією і зносом деталей приладобудівної галузі набувають в даний час все більшої актуальності. Традиційні конструкційні матеріали в умовах збільшення робочих швидкостей і навантажень, впливу агресивних середовищ і температур не забезпечують надійності і довговічності устаткування. Вирішення цих питань пов'язано зі зміною властивостей поверхневих шарів виробів, і, перш за все, за рахунок нанесення функціональних металевих покриттів на деталі приладів.

Гальванічне нанесення блискучих покриттів в даний час широко застосовується в електронній та електротехнічній промисловості. Блискучі олов'яні покриття не схильні до окислення і довго зберігають здатність до пайки. Покриття блискучим оловом значно краще, ніж матові виконують функцію металорезіста, тобто захист мідної основи друкованих плат при травленні [1].

Найбільше розповсюдження для нанесення блискучих олов'яних покриттів набули сірчаноокислі електроліти, проте вони мають ряд істотних недоліків:

- внаслідок окислення Sn (II) до Sn (IV) при зберіганні та експлуатації сірчаноокислих електролітів олов'янування відбувається погіршення їх

технологічних характеристик – зменшується розсіювальна здатність по металу, зменшується катодний вихід за струмом;

- утворюються в об'ємі електроліту в результаті гідролізу Sn (IV) дрібнодисперсні частки нерозчинної метаолов'яної кислоти, включені в покриття, що призводить до погіршення їх функціональних властивостей (збільшується пористість, знижується надійність пайки);
- труднощі, пов'язані з видаленням з електролітів частинок метаолов'яної кислоти;
- використання в складі електролітів для осадження блискучих покриттів високотоксичного формальдегіду в концентраціях від 1 до 20 мл/л;
- електроліти олов'янування навіть у присутності формальдегіду не дозволяють одержувати блискучі покриття при густині струму нижче 1-1,5 А/дм².

В теперішній час у промисловості все більше місця займають електроліти на основі метилсульфонової кислоти, що мають деякі переваги. Однак більшість вищезгаданих недоліків характерні і для цих електролітів.

Покриття оловом мають цілу низку цінних властивостей, головними з яких є висока хімічна стійкість, пластичність, паяємість олова, але є істотні недоліки, що перешкоджають широкому застосуванню його в якості гальванічного покриття. При впливі низької температури можливе перетворення компактного металу в порошкоподібний стан, на покриттях оловом з часом починається мимовільне зростання ниткоподібних кристалів, крім того в умовах зберігання луджених деталей різко погіршується здатність поверхні до пайки. Спільне осадження олова з іншими металами дозволяє усунути ці недоліки і розширити області застосування покриттів завдяки поліпшенню їх фізико-хімічних властивостей [2-4]. У зв'язку з цим було поставлено за мету проаналізувати сучасний ринок надання електрохімічних послуг та визначити, який тип електролітів являється актуальним на даний час серед виробників гальванічних покриттів.

Постановка завдання

Найбільш важливими властивостями електрохімічних покриттів, застосовуваних у виробництві радіомонтажних деталей і друкованих плат, є збереження здатності до пайки після тривалого зберігання разом з високою корозійною стійкістю і декоративним виглядом.

Відомо, що основними недоліками олов'яних покриттів є втрата здатності до пайки, алотропічне перетворення олова при низьких температурах і утворення

«віскерів», що неприпустимо при виготовленні радіоелектронних приладів. Легування олова вісмутом запобігає як алотропічним перетворення олова, так і виникнення «вусів». Крім того, зберігається здатність до пайки при зберіганні і поліпшення корозійних властивостей. Найбільш широке застосування покриття сплавом олово-вісмут знайшло в радіоелектронній промисловості для пайки контактів, радіоелементів, друкованих плат і корпусів виробів для герметизації пайкою.

Результати досліджень

Олово може бути осажене як з кислих, так і з лужних електролітів. Характер процесів і властивості покриттів з цих електролітів різні.

Кислі електроліти мають вихід за струмом, близький до 100%, і дозволяють застосовувати високі густини струму. У кислих електролітах олово знаходиться у вигляді двовалентних іонів, тобто швидкість осадження олова в цих електролітах в два рази більше, ніж в лужних, де олово знаходиться у вигляді чотирьохвалентних іонів. Кислі електроліти не вимагають підігріву, і виділення шкідливих речовин з них незначне. Тому основна кількість деталей покривають в кислих електролітах.

Лужні електроліти мають високу розсіювальну здатність; покриття, отримані з них, мають дрібнокристалічну структуру. Недоліки лужних електролітів: нижчий вихід за струмом, менша швидкість осадження, нестійкість в експлуатації, схильність до утворення губчастих осадів, необхідність підтримування температури електролітів близько 70⁰С. Лужні електроліти застосовують тільки для покриття деталей складного профілю.

Блискоутворюючими властивостями володіють електроліти, що містять Синтанол ДС-10 і ДІ-7, формалін, ацетил-ацетон, β-нафтол, желатин, блискоутворювачі Лімеда Sn-2. Осади блискучого олова дуже чутливі до механічних забруднень, які можуть потрапляти в електроліт з шламу, що утворюється в результаті окислення Sn²⁺. Нерозчинний осад, який містить іони олова, є колоїдним, і для повного очищення електроліту слід користуватися коагулянтами [4].

Режим електролізу, густина струму і температура – в значній мірі впливає на якість осадів. При малих густинах струму виходять осади з крупнокристалічною структурою, що відрізняються підвищеною пористістю. Надмірно висока густина струму призводить до того, що осади стають шорсткими, на краях ростуть дендрити. Перемішування електроліту може здійснюватися при підвищених густинах струму. Для тонких покриттів (близько 1-2 мкм) допустимі великі густини, ніж для товстих

покриттів. Підвищення температури в період роботи з сульфатними електролітами призводить до зниження катодної поляризації, зменшення розсіювальної здатності і погіршення якості осадів. Так, при нагріванні сульфатного електроліту до температури, що перевищує 40⁰С, утворюються грубокристалічні шорсткі осад. При підвищеній температурі зменшується стабільність ванни.

Кислі сульфатні електроліти лудіння з органічними добавками ОС-20 і ДДДМ дозволяють отримати компактні, блискучі осад. Блискучі покриття менш пористі і довше зберігають здатність до пайки, тому навіть при осадженні сплаву олово-вісмут їм віддають перевагу.

Склад електроліту осадження сплаву олово-вісмут:

Сульфат олова	40-60 г/л
Сульфатна кислота	95-120 г/л
Сульфат вісмуту	0,2-1,5 г/л (підтримується 0,2 г/л)
Хлорид натрію	0,3-0,8 г/л
Препарат ОС-20	5-15 г/л
ДДДМ	1,5-5 г/л

Використовуються чисті олов'яні аноди марки О1. В електроліт аноди потрібно занурювати безпосередньо перед електролізом, щоб уникнути контактного витіснення вісмуту з розчину. З цієї ж причини сталеві катоди-деталі потрібно завантажувати і вивантажувати з електроліту під струмом. Температура 20⁰С, густина струму 100-150 А/м².

Добавка ОС-20 є блискоутворюючою і поверхнево активною речовиною, добавка ДДДМ або ж 4,4-діаміно-3,3-диметоксидифенілметан підтримує вміст олова в робочому інтервалі густин струму. Введення цих добавок зменшує контактне виділення вісмуту на олов'яних анодах і значно покращує якість покриття [5].

Сульфатний електроліт успішно використовується у технологічному процесі Likonda® SnC ЗАО «CHROMTECH» (Литва), який призначений для нанесення блискучого олов'яного покриття на вироби зі сталі, міді і її сплавів, нікелю та інших металів. Процес можна використовувати при олов'януванні на підвісках, в барабанах або у дзвонах. Покриття може застосовуватися як захисно-декоративне, в радіоелектроніці або в якості металореzиста для друкованих плат.

Особливості техпроцесу Likonda® SnC:

- осадження високо блискучих і вирівняних олов'яних покриттів;
- хороша пайка і висока корозійна стійкість покриттів;

- мінімально низька тенденція до формування «вусів»;
- при необхідності може бути застосовуватися для осадження блискучого покриття сплавом олово-вісмут;
- низька піноутворюваність розчинів – можливість використання в ваннах з інтенсивним перемішуванням;
- широкий діапазон концентрацій основних компонентів, можливість осадження з розчину з низьким вмістом олова;
- підвищена стабільність добавок і розчину олов'янування;
- спрощений контроль за станом робочої ванни олов'янування – коригування однієї добавкою відповідно до показників [6].

Таким чином, електроліти олов'янування мають свої переваги і недоліки. У кислих електролітах можна застосовувати значно вищу катодну густину струму, ніж в лужних, і осаджувати олово з виходом за струмом, близьким до 100%. Швидкість лудіння в кислих електролітах в кілька разів вище, ніж в лужних. Поряд з цим кислі електроліти для лудіння мають ряд суттєвих недоліків: мала катодна поляризація при осадженні олова та утворення крупнокристалічних покриттів. Лише при наявності в електроліті поверхнево активних речовин утворюються покриття з заданими фізичними властивостями.

Висновки

1. В роботі проведено порівняльний аналіз основних типів електролітів, які набули найбільш широкого застосування у сучасній електрохімічній промисловості.
2. В результаті порівняння встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва застосовують в переважній більшості кислі електроліти через їхню високу розсіювальну здатність та довготривалу стійкість.

Список використаних джерел

1. Ковенский И. М. Металловедение покрытий / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин // Учебник для вузов – М. : СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
2. Шульга Ю. Н. Упругие свойства сплавов с металлическими покрытиями / Ю. Н. Шульга // М. : Металлургия, 1990. – 152 с.
3. Гуляев А. П. Металловедение / А. П.

References

1. Kovensky, I. M. (1999). *Metallovedenie pokrytiy* [Metallurgy of coatings] Ychebnik dlya vyzov. M.: SP Internet Inzuniring. – 296 p. [in Russian].
2. Shylga, Yu.N. (1990). *Yprygie svoistva splavov s metallichesкими pokrytiyami* [Elastic properties of alloys with metal coatings. M.: Metallurgiya – 152 p. [in Russian].
3. Gylyaev, A.P. (1986). *Metallovedenie*

- Гуляев // М. : Учебник для ВУЗов. 6-е изд., пераб. и доп., Металлургия, 1986. – 544 с.
4. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов // П. М. Вячеславов Л. : Машиностроение, 1977. – 96 с.
5. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов // Ю. Д. Гамбург М. : Янус – К, 1997. – 285 с.
6. LIKONDA® SnC Процесс блестящего оловянирования. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.galvanotech.ru/likonda-r-snc-protsess-blestyaschego-olovyanirovaniya/
- [Metallurgy] Ychebnik dlya VYZov. 6-e izd., perab. i dop. M.: Metallyrgiya – 544 p. [in Russian].
4. Vyacheslavov, P.M. (1997). *Elektroliticheskoe osazdenie splavov* [Electrolytic deposition of alloys]. L.: Mashinostroenie – 96 p. [in Russian].
5. Gambyrg, Yu.D. (1997). *Elektrohimicheskaya kristalizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. M.: Yanys –K. – 285 p. [in Russian].
6. LIKONDA® SnC Process blestyaschego olovyanirovaniya [LIKONDA® SnC the process of brilliant tinning]. [Elektronny resyrs]. – Retrieved from: www.galvanotech.ru/likonda-r-snc-protsess-blestyaschego-olovyanirovaniya/ [in Russian].

Сравнительная характеристика электролитов блестящего оловянирования
Шевчук А. В., Крюкова Е. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Провести литературный обзор отечественных и зарубежных источников информации по тематике посвященной процессу блестящего оловянирования.

Методика. Анализ открытых литературных источников методом сравнительной характеристики.

Результаты. Установлено, что современные электрохимические производства нанесения блестящего олова применяют в большинстве случаев кислые электролиты из-за их высокой рассеивающей способности и долговременной устойчивости.

Научная новизна заключается в том, что проанализирован современный рынок предоставления гальванических услуг, на примере оловянирования.

Практическая значимость. Обобщены наработки ученых-практиков и их рекомендаций относительно процесса блестящего оловянирования, что позволило лучше понять рассматриваемую проблему.

Ключевые слова: электрохимическое оловянирование, электролиты, плотность тока, гальваника

Comparative characteristics of electrolytes brilliant tin***Shevchyuk A., Kryukova O.****Kiev National University of Technologies and Design*

Purpose. To conduct a literary review of foreign and native sources of information on the theme of the process of brilliant tin.

Methodology. Analysis of open literary sources by the method of comparative characteristics.

Findings. It has been established that modern electrochemical sponge coatings use, in most cases, acidic electrolytes due to their high dissipation and long-term stability.

Originality is that the modern market of provision of electroplating services is analyzed, on the example of tin.

Practical value. Summarizes the experiences of practitioners and their recommendations on the process of brilliant tin, which allowed us to understand better the problem under consideration.

Keywords: electrochemical tin, electrolytes, current density, electroplating